

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-258214

(43)Date of publication of application : 08.10.1996

(51)Int.Cl. B32B 15/08  
B05D 7/14  
B05D 7/24  
C23C 22/24  
C23C 28/00

(21)Application number : 07-061181

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 20.03.1995

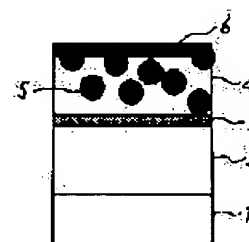
(72)Inventor : KATSUMI TOSHIYUKI  
MIYAUCHI YUJIRO  
KANAI HIROSHI  
MARUYAMA KATSUTOSHI

## (54) MANUFACTURE OF SURFACE-TREATED STEEL PLATE EXCELLENT IN PRESS WORKABILITY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain excellent press workability by a method wherein surface lubricating covering layer having the thickness of the specified value is formed by being fired on lubricating layer made of aqueous lubricating paint for the specified value of firing time after the aqueous lubricating paint is applied on the steel plate, which is produced by forming transformed film on plated steel plate, at the specified value of line speed.

**CONSTITUTION:** The surface-treated steel plate is produced by forming plating film 2, transformed chromate or phosphate film 3, lubricating film 4 and surface lubricating covering layer 6 on thin steel plate 1 in the order named under the condition that lubricant 5 is dispersed in the lubricating film 4. The application of the aqueous lubricating paint, which contains 50-85wt.% of the sum of the ether-ester type urethane resin having bisphenol type skeleton, ester skeleton and carboxyl group and epoxy resin to total solids, 3-30wt.% of polyolefin wax and 2-10wt.% of silica particles having the particle diameter of 3-30nm, is performed at the line speed of high speed painting line of 50-150mpm. After that, the surface lubricating covering layer 6 having the thickness of 0.04-1 $\mu$ m is fired on the lubricating layer 4 made of the aqueous lubricating paint for the firing time of 2-5sec in order to obtain the surface-treated steel plate.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3135815

[Date of registration] 01.12.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the manufacture method of the surface treated steel sheet used for parts, such as household electric appliances which were excellent in press-working-of-sheet-metal nature, building materials, and an automobile.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although processing lubricating properties are given by distributing lubricant in a coat conventionally as a lubricous resin-treatment steel plate which was excellent in processability, it is known that processability will generally deteriorate by elevation of the die temperature by the press. Especially this is said to be because it to be tinctured with adhesiveness because a base resin becomes soft, and for lubricity with metal mold to be spoiled. Like JP,1-301333,A using the resin containing a high glass transition temperature as these solution It has the resin coat whose glass transition temperature of the resin mixture which contains in one side of a plating steel plate the resin and silica which have a hydroxyl group and/or a carboxyl group, and solid lubricant, or a composite is 70 degrees C or more. on the other hand -- being alike -- adoption of the lubricous resin-treatment steel plate excellent in the moldability which has a resin coat containing the resin which has a hydroxyl group and/or a carboxyl group, and a silica, and corrosion resistance, the method using the lubricant in which a coat thick twist also has a big particle diameter, or high melting-point lubricant etc. is achieved, and it is however, the kind of resin selectable about such technology is limited, and a problem is in the workability of being easy to separate a stretch property not being enough and a paint, and there is a problem of the diameter of optimal lubricous changing according to thickness again

[0003] Then, so that these people may indicate to JP,6-155184,A They are the Cr coating weight 5 - 100 mg/m<sup>2</sup> as the 1st layer to the front face of a plating steel plate. A clo mate coat or coating weight 0.2-2.0g/m<sup>2</sup> The Chemicals coat of the acid chloride coat which does not get, The total (a+b) of an ether ester type urethane resin (a) and an epoxy resin (b) which has a bisphenol type skeleton, an ester skeleton, and a carboxyl group as the 2nd layer receives a total solid. 50 - 85 % of the weight, The press oil omissible non-removing-of-coating type lubricous plating steel plate which prepared the coat of 0.2-5 micrometers of thickness which applies and prints and can obtain the aquosity lubricous paint which contains a silica (d) with a particle size of 3-30nm for a polyolefine wax (c) ten to 40% of the weight three to 30% of the weight is already proposed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although processing lubricating properties are given by distributing lubricant 5 in the lubricous coat 4 at JP,6-155184,A mentioned above in the coat structure which consists of the plating coat 2, a clo mate or a Chemicals coat 3 of a phosphoric acid salt coat, and a lubricous coat 4 on sheet steel 1 as shown in drawing 9, the problem that processability deteriorates and sufficient lubricity is not obtained by elevation of the die temperature by the press arises. On the other hand, since processing with a facility large-scale in the processing with the off-line as paint leased facility or the facility in a plating line in order to obtain these paint steel plates is needed,

the actual condition is that rate controlling also of the plate-leaping speed is greatly carried out to a paint printing process. Then, the method of forming a layer especially with a high lubricous performance in the front face of the lubricous coat 4 is proposed.

[0005] Drawing 10 is the conceptual diagram showing the surface state of a lubricous coat. If it is going to burn by elevated-temperature rapid heating at high speed when the lubricous coat 4 on a negative 7 is drainage system emulsion coating as shown in drawing 10, \*\*\*\*\* 8 will occur on a front face by rapid evaporation of the water on the front face of the maximum. skinning of this front face -- 8 -- the evaporation moisture from the interior -- outgassing -- a hole 9 is formed, especially in a lubricous steel plate, there is a problem of checking formation of a surface lubricous enveloping layer according to the leather-covered phenomenon of this front face, and a layer with a high lubricous performance cannot be formed in high-speed heating Therefore, the result to which artificers advanced development wholeheartedly in order to solve these problems, Even if the particle which a surface lubricant layer prevents direct contact of a resin and metal mold, and is distributed in a coat deforms a coat violently in deep drawing etc., lubrication is continuously supplied out of a coat. The manufacture method of the surface treated steel sheet which was excellent in the processability which, possible therefore, enabled manufacture of high-speed plate leaping according a coat with the structure where good lubricous processability is held, to elevated-temperature short-time printing with the simple paint in a plating line and a printing facility is offered.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The place which this invention solves the technical problem of the above conventional technology advantageously, and is made into the summary of the invention (1) in a high-speed paint line, to the steel plate which formed the Chemicals coat of a clo mate coat or a phosphoric acid salt coat in the plating steel plate The total (a+b) of an ether ester type urethane resin (a) and an epoxy resin (b) which has a bisphenol type skeleton, an ester skeleton, and a carboxyl group in line speed 50-150mpm receives a total solid. 50 - 85 % of the weight, After applying the aquosity lubricous paint which made 10 - 40 % of the weight, and the high boiling point solvent (e) contain a silica (d) with a particle size of 3-30nm for a polyolefine wax (c) two to 10% of the weight three to 30% of the weight, The manufacture method of the surface treated steel sheet which was excellent in the press-working-of-sheet-metal nature characterized by making it form the surface lubricous enveloping layer thickness of 0.04-1 micrometer on the lubricating layer which consists of this aquosity lubricous paint in printing time 2 - 5 seconds.

(2) In a method given in (1), the high boiling point solvent in an aquosity lubricous paint is a propylene glycol, and it is in the manufacture method of the surface treated steel sheet which was excellent in the press-working-of-sheet-metal nature characterized by the addition being 2 - 5 % of the weight.

[0007]

[Function] Hereafter, this invention is explained in detail according to a drawing. Drawing 1 is the cross section showing the coat structure of the surface treated steel sheet which was excellent in the press-working-of-sheet-metal nature concerning this invention. That is, it consists of the coat structure which consists of the plating coat 2, a clo mate or the Chemicals coat 3 of a phosphoric acid salt coat, a lubricous coat 4, and a surface lubricous enveloping layer 6 on sheet steel 1, and after lubricant 5 has distributed in the lubricous coat 4, it exists. Each of this coat can take the composition from which the thickness of both sides, one side, or the front reverse side and coat composition differ according to a use. moreover, a lubricous coat -- 0.3-5.0 micrometers of resin + silica + polyolefine waxes, and the Chemicals coat -- mg [ of Cr(s)// 5-100 ], and m2 or the phosphoric acid salt 0.2 - 2.0 g/m2, and plating - the plating of Zn, Zn alloy, aluminum, and aluminum alloy, the amount 5 of plating - 200 g/m2 from -- it changes this invention is fundamentally applicable to an all sheet steel, i.e., aluminum-killed-steel board, super-low carbon-steel-plate, and high tension steel plate.

[0008] Plating is the zinc obtained by electroplating, hot dipping, and the vapor plating, zinc-alloy plating and a double layer plating steel plate, aluminum, aluminium alloy plating, and a double layer plating steel plate. As a Chemicals coat, a clo mate coat or a phosphoric acid salt coat is used. The Chemicals coat is located between a plating side and a lubricous coat, and gives the adhesion at the time

of processing, corrosion resistance, etc. A clo mate can adopt the no rinsing type application clo mate coat which applies the post-rinsing type etching clo mate liquid which makes a principal component post-rinsing [ which makes a chromium hydration oxide a principal component ] type an electrolytic reduction clo mate, chromium, and a hexavalent chromium hydration oxide, and is dried. coating weight -- Cr conversion -- 5 - 100 mg/m<sup>2</sup> it is . 5 mg/m<sup>2</sup> In the following, since corrosion resistance is not acquired, it is not desirable. 100 mg/m<sup>2</sup> In \*\*, adhesion is not obtained that it is easy to produce a clo mate's own cohesive failure. As for a clo mate coat, what it is hard to dissolve in a drainage system lubricous paint with high chromium / hexavalent chromium ratio is desirable.

[0009] A phosphoric acid salt coat consists of phosphate, such as zinc, iron, nickel, manganese, and calcium. Coating weight is 0.3 - 2.0 g/m<sup>2</sup>. The range is desirable at the reason of corrosion resistance and adhesion. 0.3 g/m<sup>2</sup> Corrosion resistance is not acquired in the following. 2.0 g/m<sup>2</sup> As for super-\*\*, adhesion is not obtained by severe processing by the cohesive failure of a phosphoric acid salt coat.

[0010] The lubricous coat of this invention is explained below. It is in combining the resin of a kind suitable as a base resin by the fixed weight ratio as a resin concerning this invention. It is necessary to use this resin as the component which maintained adhesion, elongation, the shear strength, corrosion resistance, abrasion resistance, and chemical-resistant balance. In order to satisfy these performances, the combination use of equipment of the resin of this invention is desirable. Although this invention persons had attained acquiring strong processability and corrosion resistance by already blending a urethane resin and an epoxy resin, and blending a specific polyolefine wax, they found out demonstrating the especially excellent performance by specifying the structure of a urethane resin further wholeheartedly as a result of research.

[0011] In order to attain high processability and high corrosion resistance, a paint film is uniform, and it is a premise that adhesion is excellent and it is important that intensity and elongation can be balanced. It was easy to control physical properties more fundamental than the film made according to bridge formation of the resin of low molecular weight by using together a urethane resin with large molecular weight, and an epoxy resin, and even the 0.3-5-micrometer thin film found out that uniform physical properties were easy to be acquired in the amount of paint films. In addition, the urethane resin of low molecular weight is the object of the kind containing the cross linking agent of various isocyanate systems. Especially the combination of the resin system which blended the epoxy resin which was excellent in improvement in the urethane resin excellent in with a molecular weight of 3000 or more abrasion resistance, adhesion, or film intensity as a resin is a base resin suitable for demonstrating many properties, such as high processability and corrosion resistance.

[0012] The urethane resin of this invention is a water-dispersion ether ester type urethane resin (a) which molecular weight has a bisphenol type skeleton and an ester skeleton or more by 3000, and has a carboxyl group, and an epoxy resin (b) is a type which has a glycol skeleton or a bisphenol skeleton, and is blended by the ratio to which 20 - 100% of the carboxyl group of (a) is made to react. The uniform membrane formation nature in a thin film is obtained by using the macromolecule urethane resin of this invention, although the purpose of this invention is attained, the elongation of a paint film is 100% or more more preferably, and tensile strengths are 100 kg/cm<sup>2</sup>. If the resin which becomes above is applied, the highest high processability will be acquired.

[0013] Although a polyol, a polyoxy tetramethylene glycol, etc. which added an ethyleneoxide, propylene oxide, etc. to low-molecular glycols, such as ethylene glycol, a propylene glycol, and bisphenol A, are mentioned as a polyether polyol of the urethane-resin skeleton used for this invention, the polyether polyol which has especially the bisphenol A skeleton is suitable. The lactam polyols which carried out ring opening polymerization of the lactams, such as polyester obtained by the dehydration condensation reaction with low-molecular glycols and dibasic acid and an epsilon caprolactam, under existence of a low-molecular glycol as a polyester polyol are mentioned.

[0014] As an isocyanate machine which combines the ester skeleton and ether skeleton of a urethane resin The monomer of aromatic diisocyanate, such as TORIRE diisocyanate, diphenyl metadiisocyanate, and xylylene diisocyanate A reactant with a dimer, a trimer and them and a polyether polyol, a polyester polyol, etc., And the alicycle group isocyanate, isophorone diisocyanate which are those hydrogenation

derivatives, Reactants with alicycle groups, such as hexamethylene di-isocyanate, and the monomer of an aliphatic isocyanate, a dimer, a trimer, a polyether polyol, a polyester polyol, etc. and those mixture can also be used. Although loadings are based on the polyester polyol to be used, a polyether polyol, and the molecular weight and the ratio of a carboxyl group introduction component which are mentioned later, 5 - 20% of the weight of a urethane resin can obtain the working characteristic optimal as resin physical properties by NCO conversion.

[0015] A carboxyl group demonstrates a big contribution to adhesion with a surface of metal while being a functional group for carrying out self-emulsification. As an introductory component of a carboxyl group, it is a compound containing two or more hydroxyls or the amino group, and one or more carboxyl groups, and diamino carboxylic acids, such as dihydroxy carboxylic acids, such as 2 and 2-dimethylol propione acetic-acid, 2, and 2-dimethylol-propionic-acid, 2, and 2-dimethylol butanoic acid, 2, and 2-dimethylol pentanoic acid, and a lysine, an arginine, are mentioned. The carboxyl group compound chosen from these is macromolecule-ized with an isocyanate compound in combination with the aforementioned polyester polyol and a polyether polyol. The ether ester type urethane resin in which the molecular weight used by this invention has 3000 or more carboxyl groups by this method is made.

[0016] The method of neutralizing a carboxyl group with alkali, such as ammonia and a trimethylamine, and carrying out self-emulsification as a method of distributing the aforementioned urethane resin in water, or the method of carrying out emulsion distribution using an emulsifier is mentioned. It is most desirable to collect the solvents contained in the urethane manufacturing process before drainage-system-izing as a cure against a work environment, and to obtain a non-solvent type water dispersing element finally. It is suitable for the amount of a carboxyl group that it is 10-50 in the acid number per urethane solid content. The case of less than ten, adhesion is inadequate and processability and corrosion resistance are inferior. When exceeding 50, since water resistance and alkali resistance are inferior, corrosion resistance falls.

[0017] It is appropriate to blend by the ratio to which 20 - 100% of the carboxyl group of a urethane resin reacts preferably as loadings of the epoxy resin which has reactant functional groups (a hydroxyl group, epoxy group, etc.). In less than 20%, a blending effect is scarce, and in the amount exceeding 100%, since an epoxy resin serves as a plasticizer-role, advanced processability falls. In addition, chemical resistance and the anti-corrosion disposition top effect of an epoxy resin are large. When the structure which has the bisphenol A type skeleton is used for an epoxy resin, adhesion and especially the anti-corrosion disposition top effect are large. Since a non-solvent type and paint film degradation are prevented as an environmental cure, when an agalactia-ized agent type is required, a water-soluble epoxy resin can be obtained by giving a hydrophilic property by the glycol skeleton.

[0018] It is necessary to determine the loadings of an epoxy resin according to the acid number of a urethane resin, and the calculation method is as follows. The formula which calculated the initial complement of the epoxy resin for carrying out 100% of reaction from the urethane resin which has the predetermined acid number (AV) is a formula 1 noting that the carboxyl group of a urethane resin and the epoxy group of an epoxy resin react with the equivalent.

(Formula 1)

Area-velocity x (1/56) / 1000x weight-per-epoxy-equivalent x urethane-resin combination weight of an epoxy solid-content (weight g) = urethane resin (g)

[0019] Although the reactional phase present becomes that the carboxyl group which contributes to adhesion does not have less in order that the epoxy group blended by this invention may construct a bridge with a carboxyl group, since OH basis arises by the ring breakage of an epoxy group, adhesion is secured. Moreover, corrosion resistance also improves greatly by combination of an epoxy resin. Molecular weight is stabilized in the combination of less than 3000 urethane resin and the above-mentioned epoxy resin, and high processability is not attained. Moreover, in membrane formation urethane-resin independent [ with a molecular weight of 3000 or more ], advanced processability and advanced corrosion resistance are not acquired.

[0020] 50 - 85% of the sum total weight of the urethane resin (a) of the drainage system lubricous paint constituent of this invention and an epoxy resin (b) is suitable at the solid-content ratio to a total solid.

When exceeding less than 50% of case, and 85%, corrosion resistance and processability are inadequate. However, only with these resin system coats, since the target processability cannot be attained, combined use of a lubricous additive is needed.

[0021] As a lubricous additive, lubricant, such as a well-known fluorine system, a hydrocarbon system, a fatty-acid amide system, an ester system, an alcoholic system, a metallic-soap system, and an inorganic system, is mentioned. It is required from the point that choosing matter which exists in a resin film front face reduces the front face of a molding work, and friction of metal mold rather than existing in the resin film which the added lubricant formed as a selection criterion of the lubricous additive for the improvement in processability dispersedly, and it carries out the maximum exertion of the lubricous effect. That is, when it exists in the resin film which lubricant formed dispersedly, a skin friction coefficient produces the poor appearance and the processability fall which the quality of a powdered material carries out ablation deposition, and are called powdering phenomenon that a resin film is easy to be destroyed highly. As matter which exists in a resin film front face, it does not dissolve in a resin and the small thing of surface energy is chosen.

[0022] When the polyolefine wax was used as a result of this invention persons' examination, it turns out that processability improves greatly and performances, such as corrosion resistance after processing and chemical resistance, are also made good. As this wax, the wax of hydrocarbon systems, such as paraffin, a micro crystalline, or polyethylene, is raised. Since coat temperature rises with the heat by deformation and the frictional heat of a material, at the time of processing, 70-160 degrees C is suitable for the melting point of a wax, and the property which carried out softening fusion and was excellent in less than 70 degrees C as a solid lubrication additive at the time of processing is not demonstrated at it. Moreover, since a stiff particle will exist in a front face and the thing of the melting point exceeding 160 degrees C reduces a friction property, advanced fabricating-operation nature is not obtained.

[0023] Preferably, as saponification value of a polyolefine wax, it is 30 or less and 0, and it is desirable to use what has branching structure. Since it is easy to dissolve polarity in a resin greatly and that to which saponification value exceeds 30 stops being able to exist in a resin front face easily at the time of membrane formation, when advanced processability ability level is required, it cannot be said to be suitable. The saponification value in which especially a desirable thing does not have a smaller ester combination of compatibility with a resin is the wax of 0.

[0024] 0.1-7.0 micrometers is suitable for the particle size of these waxes. Since a distribution of the wax which solidified becomes uneven, the thing exceeding 7.0 micrometers is not desirable. Moreover, in the case of less than 0.1 micrometers, processability is inadequate. The amount of a lubricous additive adds 3 - 30% by the solid-content ratio to the total-solid weight of a lubricative paint. Less than 3% of case, the improvement effect in processability is small and processability and corrosion resistance fall in the amount exceeding 30%.

[0025] As other additives, it is SiO<sub>2</sub> because of improvement in corrosion resistance. 10 - 40% is added to a total solid. SiO<sub>2</sub> By addition, there are corrosion resistance large improvement and the improvement effect of processability. Less than 10% of case, the improvement effect of corrosion resistance and processability is small, and in the amount exceeding 40%, since the elongation and intensity of a resin fall while the binder effect of a resin becomes small and corrosion resistance falls, processability falls. SiO<sub>2</sub> About particle size, 3-30 micrometers is suitable. When exceeding 30 micrometers, in the case of less than 3 micrometers, more advanced processability and more advanced corrosion resistance are not acquired. As a kind of silica, although there are liquid phase colloidal silica and a gaseous-phase silica, it does not limit especially by this invention. Moreover, for the reason on a conductive object or a design disposition, a color-pigment object may be added for improvement in weldability. Moreover, various additives, such as a sedimentation inhibitor, a leveling agent, and a thickener, can be added.

[0026] The thickness range of the lubricous coat of this invention is 0.3-5.0 micrometers. Although differing and limiting according to the gestalt of a press is difficult for the optimal thickness, the thick film of a thin film is advantageous to deep drawing to L-bending. In less than 0.3 micrometers, a lubricous performance is unstable. It occurs [ blocking or the press of a coil, or \*\* / so much ] in 5.0-micrometer length and is not desirable.



[0027] Drawing 2 is drawing showing the coat morphosis of the lubricous steel plate concerning this invention. In the 1st process in the printing process immediately after paint, a convection-current phenomenon occurs in paint film liquid first, and the lubricant particle currently distributed in the 2nd process in connection with it is exposed to a front face. At the 3rd process, dryness and surface activity fall [ the lubricant particle front face exposed to the front face at this time ] by the furnace atmosphere. For this reason, it is fixed to a front face, without sinking into a paint film, and it is baking at the temperature beyond the melting point as it is, and the lubricant particle exposed to the front face at once is dissolved on a coat front face like the 4th process, and forms the layer of lubricant. This is a surface lubricous enveloping layer.

[0028] Drawing 3 is the conceptual diagram showing the surface state of the lubricous coat in the time of the elevated-temperature rapid heating by propylene-glycol addition into the lubricant concerning this invention. As shown in this drawing, when carrying out elevated-temperature rapid heating of the lubricous coat 4 on a negative 7, generating of a leather-covered phenomenon can be prevented on a lubricous coat by the elevated-temperature rapid heating mentioned above by adding the propylene glycol which is a high boiling point solvent in the lubricous paint which is the feature of this invention. That is, even if water evaporates quickly in the maximum front face by existence of this high boiling point solvent by making the high boiling point solvent which cannot evaporate easily rather than water mix into a lubricous paint, the high boiling point solvent 10 remains, and though elevation of concentration takes place, it does not result by skinning. Therefore, to the last, since the evaporation moisture from the interior passes through this concentration rising limb and it evaporates, skinning forms a surface lubricous enveloping layer without generating.

[0029] Drawing 4 is drawing showing the relation of the printing time in a lubricous coat and surface lubricous enveloping layer thickness concerning this invention. according to this drawing, since the lubricous effect of this invention is attained by baking and carrying out for 2 seconds time, 0.04 micrometers in surface lubricous enveloping layer thickness can be obtained, and 1.0 micrometers can be obtained in 5 seconds Moreover, in printing time exceeding 5 seconds, it cannot be in a saturation state and more than it cannot be obtained. therefore, in order to obtain 0.04-1.0 micrometers in thickness of the surface lubricous enveloping layer for attaining the lubricous effect of this invention, it can be printed and time 2 - 5 seconds are desirable Drawing 5 is drawing showing the relation between the printing time in a paint, and lubricating properties this invention paint and conventionally. As shown in this drawing, it turns out that it bakes according to this invention paint, and time shows the very good lubricous performance in 2 seconds or more. Similarly, drawing 6 is drawing showing the relation between the printing time in a paint, and a working characteristic this invention paint and conventionally, as shown in this drawing, it bakes using the paint concerning this invention, and time shows the very good processability of the processing score 5 in 2 seconds or more.

[0030] Drawing 7 is drawing showing the relation between the high boiling point solvent addition concentration in printing time 2 - 5 seconds, and lubricating properties, as shown in this drawing, in the case of 2 - 10 % of the weight of additions of a high boiling point solvent, it bakes, and it is shown in 2 seconds - time 5 seconds that lubricity is good. Moreover, drawing 8 is drawing showing the relation between the high boiling point solvent addition concentration in printing time 2 - 5 seconds, and a working characteristic. From this drawing, good processability was shown in 2 seconds - printing time 5 seconds at the time of adding 2 - 10 % of the weight of high boiling point solvents. these drawing 7 and drawing 8 -- the addition of a high boiling point solvent -- 2 - 10 % of the weight -- being desirable -- 5% or less of 2 - 5 % of the weight which does not receive regulation of the dangerous substance as a paint is the optimal Moreover, as a high boiling point solvent, a propylene glycol is desirable.

[0031]

[Example] Hereafter, the example applied to the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet about this invention explains concretely. Cr coating weight 15 mg/m<sup>2</sup> It sets at line speed 100mpm in a high-speed paint line to the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which carried out application chromate treatment. To the ether ester urethane resin (bisphenol A ether : the acid number 18, the ether / ester ratio 30/70, isocyanate content 8) and propylene-glycol epoxy resin (weight per epoxy equivalent 220) of molecular

weight 5000, the silica sol of 8nm of mean particle diameters. The lubricous paint which blended polyethylene wax (specific gravity 0.93, softening temperature of 120 degrees C) 13% and 4 % of the weight of propylene glycols with a particle size of 0.6 micrometers is applied 21%. It printed in 140 degrees-C [ of board temperature ], and printing time 5 seconds and, 170 degrees-C [ of board temperature ], and printing time 3 seconds, and the surface lubricous enveloping layer thickness of 0.04 micrometers and the 0.10-micrometer lubricous steel plate were created. Coefficient of friction which is the lubricating properties of the obtained surface lubricous enveloping layer thickness of 0.04 micrometers and a 0.10-micrometer lubricous steel plate obtained the good lubricous performance of 0.07 and 0.06, respectively. Moreover, as for the processing evaluation which is a working characteristic, 4 and 5, and very good processability ability were obtained, respectively.

[0032]

[Effect of the Invention] In spite of the paint by high-speed plate leaping by elevated-temperature short-time printing described above according to this invention like Even if the particle which a surface lubricating layer prevents direct contact of a resin and metal mold, and is distributed in a coat deforms a coat violently in deep drawing etc., lubricant is continuously supplied out of a coat. The surface lubricous enveloping layer to the lubricating layer top which can hold good lubricous processability is formed, and the surface treated steel sheet which was excellent in the outstanding press-working-of-sheet-metal nature can be manufactured. It is very effective on industry for elevated-temperature short-time processing to have been attained and for the high productivity and length-of-chamber shortening facility by the simple paint printing facility in a plating line of it to have been attained moreover by this.

---

[Translation done.]



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

 CLAIMS
 

---

[Claim(s)]

[Claim 1] In a high-speed paint line, to the steel plate which formed the Chemicals coat of a clo mate coat or a phosphoric acid salt coat in the plating steel plate The total (a+b) of an ether ester type urethane resin (a) and an epoxy resin (b) which has a bisphenol type frame, an ester frame, and a carboxyl group in line speed 50-150mpm receives a total solid. 50 - 85 % of the weight, After applying the water lubricous paint which made 10 - 40 % of the weight, and the high boiling point solvent (e) contain a silica (d) with a particle size of 3-30nm for a polyolefine wax (c) two to 10% of the weight three to 30% of the weight, The manufacture method of the surface treated steel sheet which was excellent in the press-working-of-sheet-metal nature characterized by making it form the surface lubricous enveloping layer thickness of 0.04-1 micrometer on the lubricating layer which consists of this water lubricous paint in printing time 2 - 5 seconds.

[Claim 2] The manufacture method of the surface treated steel sheet which was excellent in the press-working-of-sheet-metal nature characterized by for the high boiling point solvent in a water lubricous paint being a propylene glycol, and the addition being 2 - 5 % of the weight in a method according to claim 1.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-258214

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08			B 3 2 B 15/08	G
B 0 5 D 7/14			B 0 5 D 7/14	Z
	7/24	3 0 1	7/24	3 0 1 Q
C 2 3 C 22/24			C 2 3 C 22/24	
28/00			28/00	C
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-61181

(22) 出願日 平成7年(1995)3月20日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 勝見 俊之

千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式  
会社君津製鐵所内

(72) 発明者 宮内 優二郎

千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式  
会社君津製鐵所内

(72) 発明者 金井 洋

千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式  
会社君津製鐵所内

(74) 代理人 弁理士 椎名 暲 (外1名)

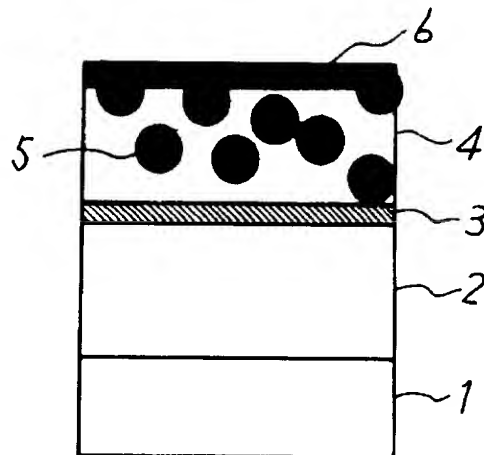
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プレス加工性の優れた表面処理鋼板の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は表面の潤滑剤層が樹脂と金型の直接接触を防ぎ、また被膜中に分散する粒子が深絞り加工などにおいて被膜が激しく変形しても絶えず被膜中から潤滑が補給され、良好な潤滑加工性が保持される構造を持つ被膜を、高温短時間焼付けによる高速通板にて可能としたプレス加工性の優れた表面処理鋼板の製造方法を提供すること。

【構成】 化成処理しためっき鋼板の表面にエーテルエステル型ウレタン樹脂とエポキシ樹脂にシリカを10～40%、ポリオレフィンワックスを3～30%、高沸点溶媒を2～10%含有する水性潤滑塗料を塗布した後、焼付け時間2～5秒で潤滑膜厚0.3～5 $\mu$ mとし、かつ、潤滑層上に表面潤滑被覆層厚み0.04～1 $\mu$ m形成せしめたプレス加工特性の優れた表面処理鋼板の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高速塗装ラインにおいて、めっき鋼板にクロメート被膜もしくはりん酸塩被膜の化成被膜を形成した鋼板に、ライン速度50～150m/pmにて、ビスフェノール型骨格、エステル骨格およびカルボキシル基を有するエーテル・エステル型ウレタン樹脂(a)とエポキシ樹脂(b)の総和(a+b)が全固形分に対して50～85重量%、ポリオレフィンワックス(c)を3～30重量%、粒径3～30nmのシリカ(d)を10～40重量%及び高沸点溶媒(e)を2～10重量%含有させた水性潤滑塗料を塗布した後、焼付け時間2～5秒で該水性潤滑塗料よりなる潤滑層上に表面潤滑被覆層厚み0.04～1μm形成せしめたことを特徴とするプレス加工性の優れた表面処理鋼板の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の方法において、水性潤滑塗料中の高沸点溶媒がプロピレングリコールであり、その添加量が2～5重量%であることを特徴とするプレス加工性の優れた表面処理鋼板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プレス加工性の優れた家電、建材、自動車等の部品に利用する表面処理鋼板の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、加工性の優れた潤滑樹脂処理鋼板として被膜中に潤滑剤を分散させることで加工潤滑特性を持たせているものであるが、プレスによる金型温度の上昇により加工性が一般に劣化することが知られている。これは特にベース樹脂が軟化することで粘着性を帯び金型との潤滑性が損なわれるためであると言われている。これらの解決法として、高ガラス転移温度を含有する樹脂を用いた特開平1-301333号公報のように、めっき鋼板の片面に水酸基および／またはカルボキシル基を有する樹脂とシリカと固形潤滑剤とを含む樹脂混合物または複合物のガラス転移温度が70℃以上である樹脂被膜を有し、他面には、水酸基および／またはカルボキシル基を有する樹脂とシリカとを含む樹脂被膜を有する成形性、耐食性に優れた潤滑樹脂処理鋼板とか、被膜厚よりも大きな粒子径を持つ潤滑剤を用いる方法ないしは高溶融点潤滑剤の採用等が図られている。しかし、これらの技術については選択可能な樹脂の種類が限定され、かつ、延び特性が十分でないこと、塗料が分離し易いという作業性に問題があり、また、膜厚に応じて最適潤滑径が変化する等の問題がある。

【0003】そこで、本出願人らは特開平6-155184号公報に記載するように、めっき鋼板の表面に第1層としてCr付着量5～100mg/m<sup>2</sup>のクロメート被膜もしくは付着量0.2～2.0g/m<sup>2</sup>のりん酸塩被膜の化成被膜、第2層としてビスフェノール型骨格、エステル骨格およびカルボキシル基を有するエーテル・

エステル型ウレタン樹脂(a)とエポキシ樹脂(b)の総和(a+b)が全固形分に対して50～85重量%、ポリオレフィンワックス(c)を3～30重量%、粒径3～30nmのシリカ(d)を10～40重量%含有する水性潤滑塗料を塗布・焼き付けて得られる膜厚0.2～5μmの被膜を設けたプレス油省略可能非脱膜型潤滑めっき鋼板を既に提案している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した特開平6-155184号公報では、図9に示すように、薄鋼板1の上にめっき被膜2、クロメートもしくはりん酸塩被膜の化成被膜3、潤滑被膜4からなる被膜構造において、潤滑被膜4中に潤滑剤5を分散させることで加工潤滑特性を持たせているが、プレスによる金型温度の上昇によって加工性が劣化し十分な潤滑性が得られないという問題が生ずる。一方、これらの塗装鋼板を得るためには、塗装専用設備としてのオフラインでの処理、またはメッキライン内の設備では大規模な設備での処理が必要となるため、その通板速度も塗装焼付け工程に大きく律速されるのが実状である。そこで潤滑被膜4の表面に特に潤滑性能の高い層を形成する方法が提案されている。

【0005】図10は潤滑被膜の表面状態を示す概念図である。図10に示すように、原板7上の潤滑被膜4が水系エマルジョン塗料の場合に焼付けを高温急速加熱により高速で行なおうとすると、最表面の水の急激な蒸発により表面に皮張り8が発生する。この表面の皮張り8は内部からの蒸発水分によりガス抜け孔9を形成し、特に潤滑鋼板においては、この表面の皮張り現象によって表面潤滑被覆層の形成を阻害するという問題があり、高速加熱においては潤滑性能の高い層を形成することが出来ない。従って、これらの問題を解消するため、発明者らは鋭意開発を進めた結果、表面の潤滑剤層が樹脂と金型の直接接触を防ぎ、また被膜中に分散する粒子が深絞り加工などにおいて被膜が激しく変形しても絶えず被膜中から潤滑が補給され、良好な潤滑加工性が保持される構造を持つ被膜を高温短時間焼付けによる高速通板を可能によって、メッキライン内の簡便な塗装、焼付け設備で製造可能とした加工性の優れた表面処理鋼板の製造方法を提供するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述のような従来技術の課題を有利に解決するものであって、その発明の要旨とするところは、

(1) 高速塗装ラインにおいて、めっき鋼板にクロメート被膜もしくはりん酸塩被膜の化成被膜を形成した鋼板に、ライン速度50～150m/pmにて、ビスフェノール型骨格、エステル骨格およびカルボキシル基を有するエーテル・エステル型ウレタン樹脂(a)とエポキシ樹脂(b)の総和(a+b)が全固形分に対して50～8

5重量%、ポリオレフィンワックス(c)を3~30重量%、粒径3~30nmのシリカ(d)を10~40重量%及び高沸点溶媒(e)を2~10重量%含有させた水性潤滑塗料を塗布した後、焼付け時間2~5秒で該水性潤滑塗料よりなる潤滑層上に表面潤滑被覆層厚み0.04~1 $\mu$ m形成せしめたことを特徴とするプレス加工性の優れた表面処理鋼板の製造方法。

(2)(1)記載の方法において、水性潤滑塗料中の高沸点溶媒がプロピレングリコールであり、その添加量が2~5重量%であることを特徴とするプレス加工性の優れた表面処理鋼板の製造方法にある。

#### 【0007】

【作用】以下、本発明について図面に従って詳細に説明する。図1は本発明に係るプレス加工性の優れた表面処理鋼板の被膜構造を示す断面図である。すなわち、薄鋼板1の上にめっき被膜2、クロメートもしくはりん酸塩被膜の化成被膜3、潤滑被膜4および表面潤滑被覆層6からなる被膜構造から成り、潤滑被膜4中に潤滑剤5が分散した状態で存在する。この各被膜は用途に応じて両面もしくは片面もしくは表裏の膜厚、被膜組成の異なる構成をとることが可能である。また、例えば潤滑被膜は樹脂+シリカ+ポリオレフィンワックス0.3~5.0 $\mu$ m、化成被膜はCr5~100mg/m<sup>2</sup>もしくはりん酸塩0.2~2.0g/m<sup>2</sup>、めっきはZn、Zn合金、Al、Al合金のめっき、めっき量5~200g/m<sup>2</sup>から成る。本発明は基本的にはすべての薄鋼板即ちアルミキルド鋼板、極低炭素鋼板、高張力鋼板に適用できる。

【0008】めっきは電気めっき、溶融めっき、気相めっきで得られる亜鉛、亜鉛合金めっき、および複層めっき鋼板、アルミニウム、アルミニウム合金めっきおよび複層めっき鋼板である。化成被膜としてはクロメート被膜もしくはりん酸塩被膜を用いる。化成被膜はめっき面と潤滑被膜の間に位置し加工時の密着性、耐食性等を与える。クロメートは3価クロム水和酸化物を主成分とする後水洗型の電解還元クロメート、3価クロムと6価クロム水和酸化物を主成分とする後水洗型のエッチングクロメート液を塗布し乾燥する無水洗型の塗布クロメート被膜を採用できる。付着量はCr換算で5~100mg/m<sup>2</sup>である。5mg/m<sup>2</sup>未満では耐食性が得られないので好ましくない。100mg/m<sup>2</sup>超ではクロメート自身の凝集破壊が生じ易く密着性が得られない。クロメート被膜は3価クロム/6価クロム比率の高い水系潤滑塗料に溶解しにくいものが望ましい。

【0009】りん酸塩被膜は亜鉛、鉄、ニッケル、マンガ、カルシウム等のりん酸塩で構成されるものである。付着量は、0.3~2.0g/m<sup>2</sup>の範囲が耐食性および密着性の理由で望ましい。0.3g/m<sup>2</sup>未満では耐食性が得られない。2.0g/m<sup>2</sup>超ではりん酸塩被膜の凝集破壊により、厳しい加工で密着性が得られな

い。

【0010】本発明の潤滑被膜について以下説明する。本発明に係る樹脂としては、ベース樹脂として適切な種類の樹脂を一定重量比で配合させることにある。この樹脂は、密着性、伸び、せん断強度、耐食性、耐摩耗性、耐薬品性のバランスの取れた成分にする必要がある。これらの性能を満足するためには、本発明の樹脂の組合せ使用が好ましいのである。本発明者らは、既にウレタン樹脂とエポキシ樹脂を配合しかつ特定のポリオレフィンワックスを配合することにより強度の加工性と耐食性を得ることを達成していたが、さらに鋭意研究の結果、ウレタン樹脂の構造を特定することにより、特に優れた性能を発揮することを見いだした。

【0011】高加工性と高耐食性を達成するためには、塗膜が均一でありかつ密着性が優れていることが前提であり、かつ強度と伸びのバランスが取れていることが重要である。分子量の大きいウレタン樹脂と、エポキシ樹脂とを併用することで、低分子量同士の樹脂の架橋によってできた膜より基本的な物性を制御しやすく、かつ塗膜厚で0.3~5 $\mu$ mの薄膜でも、均一物性が得られ易いことを見いだした。尚、低分子量のウレタン樹脂とは、各種イソシアネート系の架橋剤を含む種類の物である。樹脂として、分子量3000以上の耐摩耗性に優れたウレタン樹脂と密着性または膜強度の向上に優れたエポキシ樹脂を配合した樹脂系の組合せが特に高加工性と耐食性等の諸特性を発揮するのに適したベース樹脂である。

【0012】本発明のウレタン樹脂は、分子量が3000以上でビスフェノール型骨格とエステル骨格を有しかつカルボキシル基を有する水分散性のエーテル・エステル型ウレタン樹脂(a)で、エポキシ樹脂(b)は、グリコール骨格またはビスフェノール骨格を有するタイプであって、(a)のカルボキシル基の20~100%を反応させる比率で配合されたものである。本発明の高分子ウレタン樹脂を使用することで薄膜での均一成膜性が得られ本発明の目的は達成されるが、より好ましくは塗膜の伸びが100%以上でかつ抗張力が100kg/cm<sup>2</sup>以上になる樹脂を適用すれば、最高の高加工性が得られる。

【0013】本発明に使用するウレタン樹脂骨格のポリエーテルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ビスフェノールAなどの低分子グリコール類にエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなどを付加したポリオール、ポリオキシテトラメチレングリコールなどが挙げられるが、特にビスフェノールA骨格を有するポリエーテルポリオールが好適である。ポリエステルポリオールとしては、低分子グリコール類と2塩基酸との脱水縮合反応によって得られるポリエステル類および $\epsilon$ -カプロラクタムなどのラクタム類を低分子グリコールの存在下で開環重合したラクタムポリオ

ール類が挙げられる。

【0014】ウレタン樹脂のエステル骨格とエーテル骨格を結合させるイソシアネート基としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネートの単量体、2量体、3量体、および、それらとポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールなどとの反応物、およびそれらの水素添加誘導体である脂環族イソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂環族、および脂肪族イソシアネートの単量体、2量体、3量体とポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールなどとの反応物、およびそれらの混合物も使用できる。配合量は、使用するポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールおよび後述するカルボキシル基導入成分の分子量と比率によるが、NCO換算でウレタン樹脂の5～20重量%が、樹脂物性として最適の加工特性を得られる。

【0015】カルボキシル基は、自己乳化するための官能基であると共に金属表面との密着性に大きな寄与を発揮する。カルボキシル基の導入成分としては、2個以上のヒドロキシル基、またはアミノ基と1個以上のカルボキシル基を含む化合物であり、2, 2-ジメチロールプロピオン酢酸、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロールペンタン酸などのジヒドロキシカルボン酸やリジン、アルギニンなどのジアミノカルボン酸類が挙げられる。これらから選ばれるカルボキシル基化合物は、前記ポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオールとの組合せでイソシアネート化合物で高分子化される。この方法により、本発明で使用する分子量が3000以上のカルボキシル基を有するエーテル・エステル型ウレタン樹脂ができる。

【0016】前記のウレタン樹脂を水に分散する方法としては、カルボキシル基をアンモニア、トリメチルアミン等のアルカリで中和して自己乳化する方法、または乳化剤を用いてエマルジョン分散する方法が挙げられる。作業環境対策としては、水系化以前のウレタン製造工程中に含有する溶剤を回収して、最終的に無溶剤タイプの水分散体を得ることが最も好ましい。カルボキシル基の量は、ウレタン固形分当りの酸価で10～50であることが適切である。10未満の場合、密着性が不十分で加工性及び耐食性が劣る。50を超える場合、耐水性、耐アルカリ性が劣るため耐食性が低下する。

【0017】反応性の官能基（水酸基、エポキシ基など）を有するエポキシ樹脂の配合量としては、好ましくはウレタン樹脂のカルボキシル基の20～100%が反応する比率で配合するのが適切である。20%未満では配合効果が乏しく、100%を超える量ではエポキシ樹脂が可塑剤的役割となるため高度の加工性が低下する。尚、エポキシ樹脂は、耐薬品性、耐食性向上効果が大き

い。エポキシ樹脂にビスフェノールA型骨格を有する構造物を用いると、密着性及び耐食性向上効果が特に大きい。環境対策として無溶剤タイプ及び塗膜性能低下を防ぐため無乳化剤タイプが必要であるときは、グリコール骨格で親水性を付与することにより水溶性エポキシ樹脂を得ることができる。

【0018】ウレタン樹脂の酸価に応じてエポキシ樹脂の配合量を決定する必要がある、その計算方法は、次の通りである。ウレタン樹脂のカルボキシル基とエポキシ樹脂のエポキシ基が当量で反応するとして、所定の酸価(AV)を有するウレタン樹脂に対し、100%の反応をするためのエポキシ樹脂の必要量を求めた式が式1である。

(式1)

エポキシ固形分重量(g) = ウレタン樹脂のAV値 × (1/56) / 1000 × エポキシ当量 × ウレタン樹脂配合重量(g)

【0019】本発明で配合されるエポキシ基はカルボキシル基と架橋するため、密着性に寄与するカルボキシル基は反応相当分なくなるが、エポキシ基の開環によりOH基が生ずるため密着性は確保される。また、エポキシ樹脂の配合により、耐食性も大きく向上する。分子量が3000未満のウレタン樹脂と上記エポキシ樹脂の組合せでは、安定して高加工性が達成されない。また、分子量3000以上のウレタン樹脂単独の成膜では、高度の加工性及び耐食性が得られない。

【0020】本発明の水系潤滑塗料組成物のウレタン樹脂(a)とエポキシ樹脂(b)の合計重量は、全固形分に対する固形分比で50～85%が適切である。50%未満の場合および85%を超える場合、耐食性と加工性が不十分である。しかし、これらの樹脂系被膜のみでは目的の加工性を達成することはできないため、潤滑添加物の併用が必要となる。

【0021】潤滑添加物としては、公知のフッ素系、炭化水素系、脂肪酸アミド系、エステル系、アルコール系、金属石鹸系および無機系等の滑剤が挙げられる。加工性向上のための潤滑添加物の選択基準としては、添加した滑剤が成膜した樹脂膜に分散して存在するよりも樹脂膜表面に存在するような物質を選択するのが、成型加工物の表面と金型の摩擦を低減させ潤滑効果を最大限発揮させる点から必要である。即ち、滑剤が成膜した樹脂膜に分散して存在する場合、表面摩擦係数が高く樹脂膜が破壊されやすく粉状物質が剥離堆積してパウダリング現象と言われる外観不良および加工性低下を生じる。樹脂膜表面に存在するような物質としては、樹脂に相溶せずかつ表面エネルギーの小さいものが選ばれる。

【0022】本発明者らが検討した結果、ポリオレフィンワックスを使用すると、加工性が大きく向上し加工後の耐食性及び耐薬品性等の性能も良好にすることが判った。このワックスとしては、パラフィン、マイクロクリ

スタリンまたはポリエチレン等の炭化水素系のワックスが上げられる。加工時には、素材の変形熱と摩擦熱によって被膜温度が上昇するため、ワックスの融点は70～160℃が適切であり、70℃未満では加工時に軟化溶解して固体潤滑添加物としての優れた特性が発揮されない。また、160℃を超える融点のものは、硬い粒子が表面に存在することとなり摩擦特性を低下させるので高度の成形加工性は得られない。

【0023】好ましくは、ポリオレフィンワックスのケン化価としては、30以下または0であり、かつ分岐構造を有するものを使用することが好ましい。ケン化価が30を超えるものは、極性が大きく樹脂に相溶しやすいため、成膜時に樹脂表面に存在しにくくなるため、高度な加工性能レベルが必要な場合には適切とは言えない。特に好ましいのは、樹脂との相溶性のより小さいエステル結合を持たないケン化価が0のワックスである。

【0024】これらのワックスの粒径は、0.1～7.0μmが適切である。7.0μmを超えるものは、固体化したワックスの分布が不均一となるため好ましくない。又、0.1μm未満の場合は、加工性が不十分である。潤滑添加物の量は、潤滑性塗料の全固形分重量に対して固形分比で3～30%を添加する。3%未満の場合、加工性向上効果が小さく、30%を超える量では、加工性および耐食性が低下する。

【0025】その他の添加物として、耐食性の向上のためSiO<sub>2</sub>を全固形分に対して10～40%を添加する。SiO<sub>2</sub>の添加により、耐食性の大幅な向上及び加工性の向上効果がある。10%未満の場合耐食性及び加工性の向上効果が小さく、40%を超える量では樹脂のバインダー効果が小さくなり耐食性が低下すると共に樹脂の伸びと強度が低下するため加工性が低下する。SiO<sub>2</sub>の粒径については、3～30μmが適切である。30μmを超える場合及び3μm未満の場合、より高度の加工性及び耐食性が得られない。シリカの種類としては、液相コロイダルシリカおよび気相シリカがあるが、本発明では特に限定するものではない。また、溶接性の向上のために導電性物または意匠性向上のため着色顔料物を添加することもある。また、沈降防止剤、レベリング剤、増粘剤など各種添加剤を添加し得る。

【0026】本発明の潤滑被膜の膜厚範囲は0.3～5.0μmである。最適な膜厚はプレス形態によって異なり、限定するのが難しいが、深絞りには厚膜が、L曲げには薄膜が有利である。0.3μm未満では潤滑性能が不安定である。5.0μm長ではコイルのブロッキングやプレスかすが多量に発生し好ましくない。

【0027】図2は本発明に係る潤滑鋼板の被膜形成過程を示す図である。先ず塗装直後の焼付け工程における第1工程において塗膜液中に対流現象が発生し、それに伴い第2工程において分散している潤滑剤粒子が表面に露出する。このとき表面に露出した潤滑剤粒子表面が第

3工程では炉内雰囲気により乾燥、表面活性が低下する。このため一度表面に露出した潤滑剤粒子は塗膜中に沈み込まずに表面に固定され、そのまま融点以上の温度で焼付けられることで、第4工程のように被膜表面で融解し潤滑剤の層を形成する。これが表面潤滑被覆層である。

【0028】図3は本発明に係る潤滑剤中へのプロピレングリコール添加による高温急速加熱時での潤滑被膜の表面状態を示す概念図である。この図に示すように、原板7上での潤滑被膜4を高温急速加熱する場合に、本発明の特徴である潤滑塗料中に高沸点溶媒であるプロピレングリコールを添加することで、前述した高温急速加熱により潤滑被膜上に皮張り現象の発生を防止することが出来る。すなわち、潤滑塗料中に水よりも蒸発しにくい高沸点溶媒を混入させることで、この高沸点溶媒の存在により最表面において水が急速に蒸発しても、高沸点溶媒10が残存し、濃度の上昇は起こるとしても皮張りまでには至らない。従って、この濃度上昇部を内部からの蒸発水分が通り抜けて蒸発するため、最後まで皮張りは発生しないで表面潤滑被覆層を形成する。

【0029】図4は本発明に係る潤滑被膜での焼付け時間と表面潤滑被覆層厚みとの関係を示す図である。この図によれば焼付け時間2秒行うことで本発明の潤滑効果を達成するための表面潤滑被覆層厚さ0.04μmを得、5秒で1.0μmを得ることが出来る。また、5秒を超える焼付け時間では飽和状態となり、それ以上を得ることが出来ない。従って、本発明の潤滑効果を達成するための表面潤滑被覆層の厚さ0.04～1.0μmを得るためには焼付け時間2～5秒が好ましい。図5は本発明塗料及び従来塗料での焼付け時間と潤滑特性との関係を示す図である。この図に示すように、本発明塗料によると焼付け時間が2秒以上で極めて良好な潤滑性能を示していることが判る。同様に、図6は本発明塗料及び従来塗料での焼付け時間と加工特性との関係を示す図であり、この図に示すように、本発明に係る塗料を用いて焼付け時間が2秒以上において加工評点5という極めて良好な加工性を示している。

【0030】図7は焼付け時間2～5秒での高沸点溶媒添加濃度と潤滑特性との関係を示す図であり、この図に示すように、高沸点溶媒の添加量2～10重量%の場合に焼付け時間2秒～5秒で潤滑性が良好であることを示している。また、図8は焼付け時間2～5秒での高沸点溶媒添加濃度と加工特性との関係を示す図である。この図より、高沸点溶媒2～10重量%を添加した場合の焼付け時間2秒～5秒において良好な加工性を示していた。これら図7及び図8より高沸点溶媒の添加量は2～10重量%、好ましいは塗料として危険物の規制を受けない5%以下の2～5重量%が最適である。また、高沸点溶媒としてはプロピレングリコールが望ましい。

【0031】

【実施例】以下、本発明について溶融亜鉛めっき鋼板に適用した実施例によって具体的に説明する。Cr付着量 $15\text{mg}/\text{m}^2$ の塗布クロメート処理した溶融亜鉛めっき鋼板に高速塗装ラインでのライン速度 $100\text{m}/\text{min}$ において、分子量 $5000$ のエーテルエステルウレタン樹脂（ビスフェノールAエーテル：酸価 $18$ 、エーテル／エステル比 $30/70$ 、イソシアネート含有率 $8$ ）とプロピレングリコールエポキシ樹脂（エポキシ当量 $220$ ）に平均粒径 $8\text{nm}$ のシリカゾルを $21\%$ 、粒径 $0.6\mu\text{m}$ のポリエチレンワックス（比重 $0.93$ 、軟化点 $120^\circ\text{C}$ ） $13\%$ 及びプロピレングリコール $4$ 重量％を配合した潤滑塗料を塗布し、板温 $140^\circ\text{C}$ 、焼付け時間 $5$ 秒及び板温 $170^\circ\text{C}$ 、焼付け時間 $3$ 秒にて焼き付けて表面潤滑被覆層厚み $0.04\mu\text{m}$ 及び $0.10\mu\text{m}$ の潤滑鋼板を作成した。得られた表面潤滑被覆層厚み $0.04\mu\text{m}$ 及び $0.10\mu\text{m}$ の潤滑鋼板の潤滑特性である摩擦係数はそれぞれ $0.07$ 及び $0.06$ という良好な潤滑性能を得た。また、加工特性である加工評価はそれぞれ $4$ 及び $5$ と極めて良好な加工性能が得られた。

【0032】

【発明の効果】以上述べたように、本発明による高温短時間焼付けによる高速通板での塗装にもかかわらず、表面の潤滑層が樹脂と金型の直接接触を防止、また被膜中に分散する粒子が深絞り加工などにおいて被膜が激しく変形しても絶えず被膜中から潤滑剤が補給され、良好な潤滑加工性を保持することが出来る潤滑層上への表面潤滑被覆層が形成され、優れたプレス加工性の優れた表面処理鋼板を製造することが出来る。これによって、高温短時間処理が可能なり、しかもメッキライン内の簡便な塗装焼付け設備による高生産性並びに炉長短縮設備が可能となったことは工業上極めて有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るプレス加工性の優れた表面処理鋼板の被膜構造を示す断面図、

【図2】本発明に係る潤滑鋼板の被膜形成過程を示す図、

【図3】本発明に係る潤滑剤中へのプロピレングリコール添加による高温急速加熱時での潤滑被膜の表面状態を示す概念図、

【図4】本発明に係る潤滑被膜での焼付け時間と表面潤滑被覆層厚みとの関係を示す図

10 【図5】本発明塗料及び従来塗料での焼付け時間と潤滑特性との関係を示す図、

【図6】本発明塗料及び従来塗料での焼付け時間と加工特性との関係を示す図、

【図7】焼付け時間 $2\sim 5$ 秒での高沸点溶媒添加濃度と潤滑特性との関係を示す図、

【図8】焼付け時間 $2\sim 5$ 秒での高沸点溶媒添加濃度と加工特性との関係を示す図、

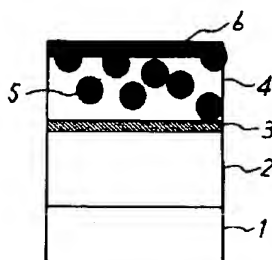
【図9】従来のプレス加工用表面処理鋼板の被膜構造を示す断面図、

20 【図10】従来の潤滑被膜の表面状態を示す概念図である。

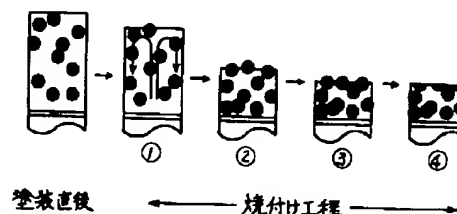
【符号の説明】

- 1 薄鋼板
- 2 めっき被膜
- 3 化成被膜
- 4 潤滑被膜
- 5 潤滑剤
- 6 表面潤滑被覆層
- 7 原板
- 8 皮張り
- 9 ガス抜け孔
- 10 高沸点溶媒

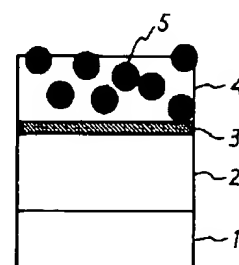
【図1】



【図2】

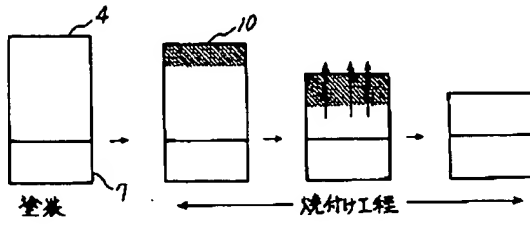


【図9】

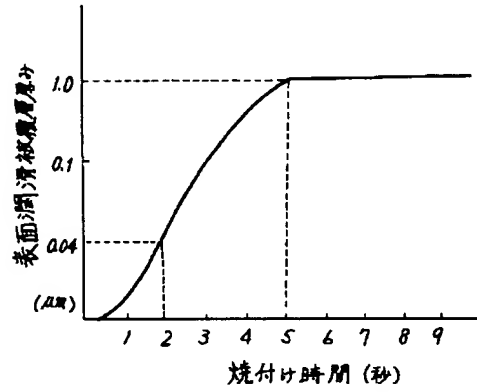




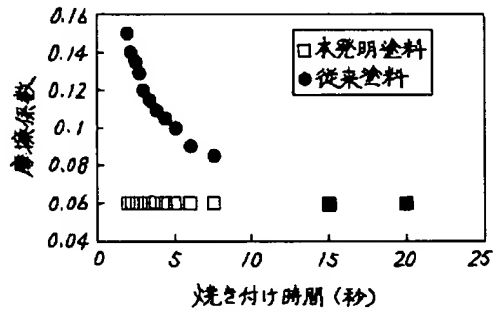
【図3】



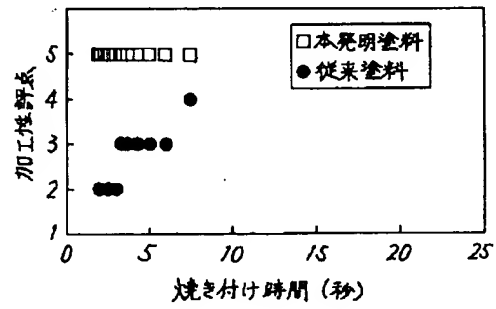
【図4】



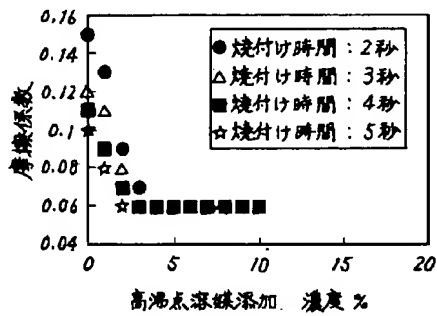
【図5】



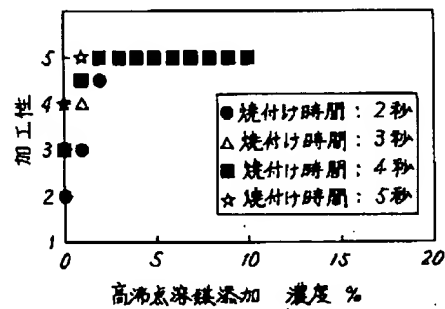
【図6】



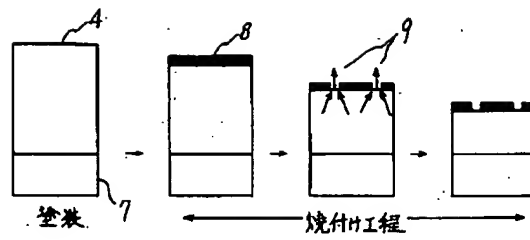
【図7】



【図8】



【図10】




---

フロントページの続き

(72)発明者 圓山 勝俊  
 千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式  
 会社君津製鐵所内

CLIPPEDIMAGE= JP408258214A

PAT-NO: JP408258214A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08258214 A

TITLE: MANUFACTURE OF SURFACE-TREATED STEEL PLATE EXCELLENT  
IN PRESS  
WORKABILITY

PUBN-DATE: October 8, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KATSUMI, TOSHIYUKI

MIYAUCHI, YUJIRO

KANAI, HIROSHI

MARUYAMA, KATSUTOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NIPPON STEEL CORP

N/A

APPL-NO: JP07061181

APPL-DATE: March 20, 1995

INT-CL (IPC): B32B015/08;B05D007/14 ;B05D007/24 ;C23C022/24 ;C23C028/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain excellent press workability by a method wherein surface lubricating covering layer having the thickness of the specified value is formed by being fired on lubricating layer made of aqueous lubricating paint for the specified value of firing time after the aqueous lubricating paint is applied on the steel plate, which is produced by forming transformed film on plated steel plate, at the specified value of line speed.

CONSTITUTION: The surface-treated steel plate is produced by forming plating film 2, transformed chromate or phosphate film 3, lubricating film 4 and surface lubricating covering layer 6 on thin steel plate 1 in the order named

under the condition that lubricant 5 is dispersed in the lubricating film 4. The application of the aqueous lubricating paint, which contains 50-85wt.% of the sum of the ether-ester type urethane resin having bisphenol type skeleton, ester skeleton and carboxyl group and epoxy resin to total solids, 3-30wt.% of polyolefin wax and 2-10wt.% of silica particles having the particle diameter of 3-30nm, is performed at the line speed of high speed painting line of 50-150mpm. After that, the surface lubricating covering layer 6 having the thickness of 0.04-1 $\mu$ m is fired on the lubricating layer 4 made of the aqueous lubricating paint for the firing time of 2-5sec in order to obtain the surface-treated steel plate.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO